

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

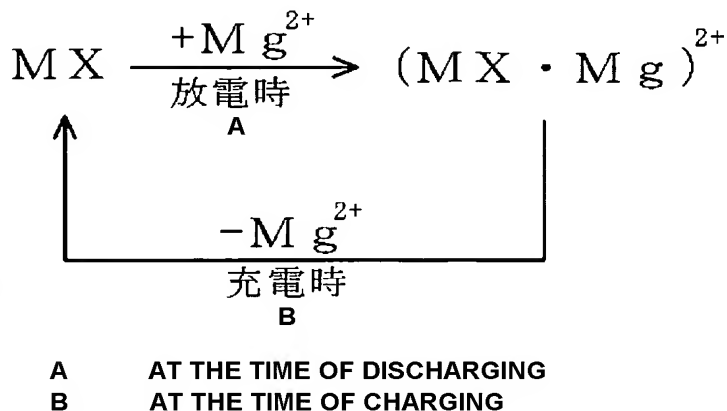
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/078849 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 10/40, 4/02, 4/06, 4/38, 4/46, 4/48, 4/58, 6/16
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019775
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-035881 2004 年 2 月 13 日 (13.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大木 栄幹 (OKI, Hideki). 中山 有理 (NAKAYAMA, Yuri). 野田 和宏 (NODA, Kazuhiro).
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 8 号 虎ノ門 平タワー 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 電気化学デバイス



(57) Abstract: Disclosed is an electrochemical device having cell characteristics. An electrochemical device comprising a first electrode, a second electrode and an electrolyte is characterized in that ions are generated from an electrolyte composed of a group 2A element or/and a group 3B element in the periodic table, the active material of the first electrode is composed of a compound of at least one element selected from the group consisting of group 1B elements, group 2B elements, group 6A elements, group 7A elements and group 8 elements in the periodic table, and adsorption or desorption of the ions is caused by interaction between the electrolyte and the active material. Also disclosed is an electrode used in such an electrochemical device.

(57) 要約: 電池特性を有する電気化学デバイス及び電極である。第 1 極と、第 2 極と、電解質とを有する電気化学デバイスにおいて、周期表 2 A 族又は / 及び 3 B 族元素からなる電解質からイオンを生成し、前記第 1 極の活物質が、周期表 1 B 族、2 B 族、6 A 族、7 A 族及び 8 族からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素の化合物からなり、前記電解質と前記活物質との間の相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるように構成したことを特徴とする、電気化学デバイス。また、本発明の電気化学デバイスに用いられる電極。

WO 2005/078849 A1

## 明細書

次に示すように国際調査機関が作成した。  
電気化学デバイス

## 5 技術分野

本発明は、マグネシウムイオン電池等の電気化学デバイス、及びこのデバイスに好適に用いられる電極に関するものである。

## 背景技術

10 これまで、リチウム（Li）の単位体積あたりの容量の大きさが他の元素に比べ優れていることから、リチウムイオン二次電池に関する研究が数多く報告されている。

今後、各種デバイスの小型化、携帯化に伴い、リチウムに比べて低起電力が可能であり、元素の単位体積あたりの容量が大きい  
15 マグネシウム（Mg）を利用した電池の開発が重要視されている（例えば、Nature 407, 724-727 (2000)参照。）。このようなマグネシウムイオン二次電池の正極は、例えば、活物質としてモリブデンと硫黄とからなる化合物（ $\text{Mo}_6\text{S}_6$ ）を含有し、第7図に示すような格子状の結晶構造を有する。この電池のメカニズムは、  
20 正極の活物質である $\text{Mo}_6\text{S}_6$ の格子状の結晶構造中にマグネシウムイオン（ $\text{Mg}^{2+}$ ）が吸蔵されることによって放電が行われ、充電時には上記のようにして吸蔵されたマグネシウムイオンが格子状の結晶構造から放出される。

しかしながら、上記したようなマグネシウムイオン電池は、現状ではリチウムイオン二次電池に比べて2倍以上容量が小さい。  
25 これは、正極の容量が小さいためである。即ち、上記したような

格子状の結晶構造を有する正極は、活物質としての $\text{Mo}_6\text{S}_6$ の結晶が大部分の割合を占めており、この結晶構造中にマグネシウムイオンを吸蔵することによって放電を行うような従来のメカニズムでは、イオンを吸蔵できる領域が少ないため、容量が小さく  
5   なってしまう。そこで、マグネシウムの特性を十分に引き出すことができ、マグネシウムイオン電池独自の高容量を示すことができる正極材料の開発が必須となっている。

本発明は、上記したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、電池特性を有する電気化学デバイス及  
10   び電極を提供することにある。

#### 発明の開示

即ち、本発明は、短周期表 1 B 族、2 B 族、6 A 族、7 A 族及び 8 族からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を有する  
15   活物質を含む第 1 極と、第 2 極と、周期表 2 A 族又は／及び 3 B 族元素を含むイオン伝導体と、を有する電気化学デバイスに係るものである。

本発明によれば、前記第 1 極の前記活物質が、短周期表 1 B 族、2 B 族、6 A 族、7 A 族及び 8 族からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を有し、前記イオン伝導体と前記活物質との間の  
20   相互作用によってイオンの吸蔵又は放出が行われるように構成したので、上記した従来例のマグネシウムイオン二次電池ように、格子状の結晶構造を有する正極を用い、放電時にはこの結晶構造中にイオンを吸蔵し、充電時には吸蔵されたイオンを結晶構造から放出する場合に比べて、前記第 1 極中におけるイオンの吸蔵量  
25   又は放出量を大幅に増加することができる。従って、イオンの吸

蔵又は放出を効率良くかつ高容量で行うことができ、電池として構成したときに優れた特性を実現することができる。

#### 図面の簡単な説明

5 第1図は、本発明の実施の形態による、本発明に基づく電気化学デバイスの前記イオンの吸蔵又は放出のメカニズムを示す模式図である。

第2図は、同、本発明に基づく電気化学デバイスの一例の概略断面図である。

10 第3図は、本発明の実施例による、マグネシウムイオン二次電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスの充放電測定の結果を示すグラフである。

第4図は、同、マグネシウムイオン二次電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスのC V測定の結果を示すグラフである。

15 第5図は、同、マグネシウムイオン二次電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスの充放電測定の結果を示すグラフである。

20 第6図は、同、正極の活物質として $\text{Mo}_6\text{S}_6$ を用いて作製した比較例によるマグネシウムイオン電池の充放電測定の結果を示すグラフである。

第7図は、従来例による、マグネシウムイオン二次電池の正極における充放電のメカニズムを示す模式図である。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明において、前記第1極の前記活物質が、下記一般式(1)

で表される金属酸化物又は金属硫化物、或いはこれらのうち少なくとも二種以上の混合物であることが望ましい。

一般式 (1):  $MX$

(但し、前記一般式 (1) において、Mは、Cr、Mn、Fe、  
5 Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Ag、Pt又はAuであり、X  
は、O又はSである。)

なお、前記一般式 (1) における前記Mとしては、特にCo、  
Cu、Fe、Niが好ましい。これは、より高容量が得られるためである。

10 前記一般式 (1) で表される前記金属酸化物又は金属硫化物において、MとXとの元素比 ( $M/X$ ) が0.3～3であることが好ましく、より好ましくは0.5～0.7である。前記元素比が上記した範囲から外れた場合、前記金属酸化物又は金属硫化物が安定な化合物として成り立つことが難しくなる。

15 また、前記第1極の前記活物質の平均粒径が1nm以上、100μm以下であることが好ましく、より好ましくは1～1000nmであり、更に好ましくは10～300nmである。前記活物質の表面積が大きい程、前記イオンとの前記相互作用に関わる反応面積が増えるので、前記活物質の平均粒径は小さい程望ましく、  
20 特にナノオーダーが望ましい。

さらに、前記活物質が非導電性なので電気化学反応をスムーズに進行させるために、前記第1極が、前記活物質と導電材料と高分子バインダーとの混合物によって形成されていることが好ましい。前記導電材料としては、例えばグラファイトとカーボンの  
25 混合物等が挙げられる。前記高分子バインダーは、前記活物質と前記導電材料とを結着させるためであり、その材質としては特に

限定されないが、例えばポリフッ化ビニリデン（P V d F）等が挙げられる。

前記イオンとしては、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、カルシウムイオンを挙げることができる。また、前記第 2 極  
5 が、マグネシウム金属単体、アルミニウム金属単体、カルシウム金属単体又はこれらの合金からなることが好ましい。

また、前記電解質が電解液又は固体電解質からなることが好ましい。具体的には、例えば、 $Mg (AlCl_2EtBu)_2$  のテトラヒドロフラン（THF）溶液等を挙げることができる。

10 本発明の電気化学デバイスは、一次又は二次電池として構成することができる。ここで、前記一次電池とは、電池のエネルギーが電池内に化学的エネルギーの形態で存在し、再生されない電気化学デバイスである。また、前記二次電池とは、可逆的電気化学反応によって電気エネルギーを放電及び充電する蓄電池  
15 である。

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

第 1 図は、前記活物質として前記一般式（1）で表される金属酸化物又は金属硫化物（MX）を用い、前記イオンとしてマグネ  
20 シウムイオンを用い、二次電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスの放電又は充電のメカニズムを示す模式図である。

第 1 図に示すように、放電時には、前記電解質から生成したマグネシウムイオン（ $Mg^{2+}$ ）と、前記第 1 極の前記活物質である  
25 MX との相互作用により  $(MX \cdot Mg)^{2+}$  が生成されて、前記マグネシウムイオンの吸蔵が行われる。一方、充電時には、前記放

電時に生成された  $(MX \cdot Mg)^{2+}$  が再び  $MX$  に戻ることによって、前記マグネシウムイオンの放出が行われる。なお、本発明に基づく電気化学デバイスをマグネシウムイオン一次電池として構成した場合は、上記した放電時の前記相互作用のみが行われる。

5 従来例によるマグネシウムイオン電池によれば、 $Mo_6S_6$  のような化合物からなる格子状の結晶構造を有する正極は、 $Mo_6S_6$  の結晶が大部分の割合を占めてしまい、マグネシウムイオンを吸蔵することのできる領域が少なくなり、放電容量又は充電容量が小さい。

10 これに対し、電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスは、前記イオンと前記第 1 極の前記活物質との前記相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるので、放電容量又は充電容量を大幅に増加することができ、優れた電池特性を得ることができる。

15 第 2 図は、電池として構成された本発明に基づく電気化学デバイスの一例の概略断面図である。なお、第 2 図ではコイン型セルの構造を有する場合を説明する。

この電池 1 は、セパレーター 2 によって隔離された正極 3 と負極 4 とを有し、電池 1 の内部には前記電解質が充填された状態に  
20 になっている。

正極 3 は、前記一般式 (1) で表されるような前記活物質と、前記導電材料と、前記高分子バインダーとの混合物によって形成されている。

また、負極 4 は、例えば、集電体 5 上にマグネシウム金属単体  
25 等からなる板を貼り付けることによって作製することができる。

ガスケット 6 は、電池 1 を密閉し、前記電解質の漏出を防ぎ、

正極 3 と負極 4 との電氣的絶縁の確保に機能している。

この電池 1 のメカニズムは、放電時には、前記電解質から生成した前記イオンと、正極 3 の前記活物質との前記相互作用により前記イオンの吸蔵が行われる。一方、充電時には、前記相互作用  
5 によって正極 3 から前記イオンが放出される。

従来例によるマグネシウムイオン電池によれば、 $\text{Mo}_6\text{S}_6$  のような化合物からなる格子状の結晶構造を有する正極は、 $\text{Mo}_6\text{S}_6$  の結晶が大部分の割合を占めてしまい、マグネシウムイオンを吸蔵することのできる領域が少なくなり、放電容量又は充電容量が  
10 小さい。これに対し、電池 1 として構成された本発明に基づく電気化学デバイスは、前記イオンと正極 3 の前記活物質との前記相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるので、放電容量又は充電容量を大幅に増加することができ、優れた電池特性を得ることができる。

15

## 実施例

以下、本発明に基づく実施例について説明する。

### 実施例 1

本発明に基づく電気化学デバイスをマグネシウムイオン二次  
20 電池として構成した。なお、マグネシウムイオンを吸蔵又は放出する正極の前記活物質として、一硫化コバルト ( $\text{CoS}$ ) を用いた。この一硫化コバルトの粒径を光学顕微鏡で確認したところ、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$  であり、ばらつきが大きかった。

(正極の作製)

25  $\text{CoS}$  にカーボン導電材料（ここでは粒径の小さなグラファイト（ティムカルジャパン株式会社製、商品名：KS6、平均粒径



6  $\mu\text{m}$ ) とカーボン (ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社製、商品名: KB、粒径がナノオーダーの小さなカーボン) の混合物を用いた。) 及び高分子バインダー (ここではポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。) を加えて十分に  
5 混合した後、高分子バインダーを溶解させる溶液 (ここでは N-メチルピロリドン (NMP) を用いた。) を用いてスラリー状にし、それを真空乾燥させた。乾燥後、十分に粉碎し、ステンレス (SAS) 集電体を入れたペレットを作製した。なお、正極材料のそれぞれの重量比は、CoS : グラファイト : KB : PVdF  
10 = 75 : 15 : 5 : 5 とした。

#### (電池の作製)

上記のようにして作製した正極と、負極としてのマグネシウム (Mg) 金属板とを、ポリエチレングリコールからなるセパレーターで隔離し、電解液で満たした第 2 図に示すような電気化学デバイス(コイン型セル)を作製した。なお、電解液には、文献 Nature  
15 407, 496-499 (2000) で報告されている Mg ( $\text{AlCl}_2\text{EtBu}$ )<sub>2</sub> のテトラヒドロフラン (THF) 溶液 (0.5 mol/l) をセパレーターをはさんで同量加えて、合計で 150  $\mu\text{l}$  用いた。

#### <電池の充放電測定>

20 上記のようにして作製した電池を用いて、充放電測定を室温で行った。放電時は 0.5 mA の一定電流で 0.2 V になるまで行い、充電時は 0.5 mA の一定電流で行い、2 V に達したら 2 V の一定電圧で 0.1 mA の電流になるまで行った。測定は放電から開始した。なお、作製直後の電池は、開回路状態で放置しても、  
25 電圧が下降しないことを確認した。

第 3 図は、充放電測定の結果である。第 3 図に示すように、1

サイクル目の放電の際に 1.1 V あたりで一定の電圧で放電しているのが分かる。これは、正極の構成物質であるカーボン導電材料及び高分子バインダーに起因するものではないことを確認している。このことから、1 サイクル目の放電にて電池反応が確認  
5    されたと考えられる。しかし、2 サイクル目以降での放電では、0.8 V 付近に若干の曲線に変化は見られるもののキャパシターに似た挙動を示した。

#### ＜電池のサイクリックボルタンメトリー（C V）測定＞

上記の充放電測定を行った電池を用いて、C V 測定を室温で行  
10    った。測定は開回路状態（O C V）→ 0.2 V → 2.0 V → O C V を二周、1、5、10 mV / s でそれぞれ行った。ここで、測定を 2.0 V を超える値で行わないのは、本実施例で用いた電解液が分解してしまう可能性があるためである。

第 4 図は C V 測定の結果である。各測定においてもキャパシタ  
15    ー成分が大きいものの 1.3 V 付近に正極が還元していると思われるピークが見られた。一方、正極が酸化されていると思われる 2 V 付近のピークは、電解液の分解の可能性もあるために、電池反応に起因するものかどうかは断定できない。2.0 V 付近で電解液が分解してしまい充電できないと考え、1 サイクル目の  
20    放電容量が 2 サイクル目以降のものに比べて大きいのは、放電よりも電解液の分解の方が優先されてしまったということも考えられる。しかし、2 サイクル目以降も二次電池として働いていることが確認できた。また、0.5 V 前後に見られる酸化還元のピークはカーボンによるものであることを確認した。

#### 25    実施例 2

マグネシウムイオンを吸蔵又は放出する正極の前記活物質と

して、酸化コバルト（C o O）を用いた。この酸化コバルトの粒径を光学顕微鏡で確認したところ、3 ~ 30  $\mu$  mの粒径であり、ばらつきが大きかった。

（正極の作製）

- 5 C o Oにカーボン導電材料（ここでは粒径の小さなグラファイト（ティムカルジャパン株式会社製、商品名：K S 6、平均粒径6  $\mu$  m）とカーボン（ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社製、商品名：K B、粒径がナノオーダーの小さなカーボン）の混合物を用いた。）と高分子バインダー（ここではポリフッ化ビニリデン（P V d F）を用いた。）を加えて十分に混合した後、高分子バインダーを溶解させる溶液（ここではN-メチルピロリドン（N M P）を用いた。）を用いてスラリー状にし、  
10 それを真空乾燥させた。乾燥後、十分に粉碎し、ステンレス（S A S）集電体を入れたペレットを作製した。なお、正極材料のそれぞれの重量比は、C o O：グラファイト：K B：P V d F = 7  
15 5：15：5：5とした。

（電池の作製）

- 上記のようにして作製した正極と、負極としてのマグネシウム（M g）金属板とを、ポリエチレングリコールからなるセパレーターで隔離し、電解液で満たした第2図に示すような電気化学デバイス（コイン型セル）を作製した。なお、電解液には、文献 Nature  
20 407, 496-499（2000）で報告されているM g（A l C l<sub>2</sub>E t B u）<sub>2</sub>のテトラヒドロフラン（T H F）溶液（0.5 m o l / l）をセパレーターをはさんで同量加えて、合計で150  $\mu$  l用いた。

- 25 <電池の充放電測定>

上記のようにして作製した電池を用いて、充放電測定を室温で

行った。放電時は  $0.5 \text{ mA}$  の一定電流で  $0.2 \text{ V}$  になるまで行い、充電時は  $0.5 \text{ mA}$  の一定電流で行い、 $2 \text{ V}$  に達したら  $2 \text{ V}$  の一定電圧で  $0.1 \text{ mA}$  の電流になるまで行った。測定は放電から開始した。なお、作製直後の電池は、開回路状態で放置しても、

5 電圧が下降しないことを確認した。

第 5 図は、充放電測定の結果である。実施例 1 の  $\text{CoS}$  を用いた場合のように一定の電圧で放電する挙動は見られないが、 $1.3 \sim 1.0 \text{ V}$  付近にかけてなだらかな電圧減少で放電しているのが分かる。2 サイクル目以降は、キャパシターのような挙動を示すのは、 $\text{CoS}$  の時と変わらない。

10

#### 比較例 1

正極の活物質として  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  を用いた以外は、上記の実施例 1 又は実施例 2 と同様にしてマグネシウムイオン電池を作製した。そして、作製した比較例の電池を用い、上記と同様の方法によって充放電測定を行った。

15

第 6 図は、充放電測定の結果である。約  $1 \text{ V}$  の起電力で  $80 \text{ mAh/g}$  の容量が得られているのが分かる。2 サイクル目以降は同じ挙動を示し、1 サイクル目よりも容量が小さくなっているのが分かる。なお、 $600$  サイクル重ねてもほとんど変わらない挙動を示すことが報告されている (*Nature* 407, 724 (2000))。本発明に基づく電気化学デバイスにおいては、最適化を行うことで  $500 \text{ mAh/g}$  以上の容量が得られる可能性が計算から分かっているのに対し、この系では最大で  $122 \text{ mAh/g}$  の容量しか得られなかった。

20

また、実施例 1 及び実施例 2 共に、電池特性測定後、充電直後及び放電直後における正極の結晶構造を比較したところ変化は

25

なかった。更に、電池測定を行う前の結晶状態から変化がないことが分かっている。上記より明らかなように、使用した正極材料が電池反応を示したことから、前記活物質の表面でのみ反応が起こっていることが考えられる。

- 5       例えば、これまで多くの報告がなされているリチウムイオン二次電池では、正極の活物質の粒径が大きいと容量が小さかったり、サイクル特性が悪くなるという結果が報告されている（文献 J. Electrochem. Soc., 149, A627-A634 (2002)）。また、リチウムイオン電池の放電の際には電圧を十分に下げ、充電の際には電圧  
10       を十分に上げないと充放電効率が悪いという報告もされている。これによれば、今回使用した電解質は 2.5 V 以上で確実に分解してしまうので、この電解質では最適な範囲で実験できていない可能性が考えられる。また、本実施例では、正極の前記活物質である  $\text{CoS}$  及び  $\text{CoO}$  の粒径が  $3 \sim 30 \mu\text{m}$  と大きかった。上記  
15       したリチウムイオン電池の系で報告されているものと同様にし、て、粒径がナノオーダーの前記活物質を有する正極であれば、容量を数百倍向上することができると考えられる。

- 従って、正極の前記活物質の粒径の微細化、負極の構成材料の最適化、電位窓の大きな電解質及び電解液の開発を実現すること  
20       ができれば、現状のリチウムイオン二次電池よりも大きな容量を実現することが可能である。

- また、負極の構成材料として同じものを用いた際に期待される理論容量は、マグネシウムイオンとリチウムイオンとでは変わらず、単位体積当たりの容量はリチウムよりマグネシウムの方が大きいので、本発明に基づく電気化学デバイスとしてのマグネシウムイオン電池は、将来、リチウムイオン二次電池を越える電池特  
25

性を示すことが期待できる。

以上、本発明を実施の形態及び実施例について説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

例えば、一次又は二次電池として好適な本発明に基づく電気化学デバイスにおいて、その形状、構成、材質等は本発明を逸脱しない限り、適宜選択可能である。

また、前記イオンとしてマグネシウムイオンを用いた例を説明したが、この他にアルミニウムイオン、カルシウムイオン等が挙げられる。

## 請求の範囲

1. 短周期表 1 B 族、2 B 族、6 A 族、7 A 族及び 8 族からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を有する活物質を含む  
5 第 1 極と、  
第 2 極と、  
周期表 2 A 族又は／及び 3 B 族元素を含むイオン伝導体と、  
を有する電気化学デバイス。
2. 前記第 1 極の前記活物質が、下記一般式 (1) で表される  
10 金属酸化物又は金属硫化物、或いはこれらのうち少なくとも二種以上の混合物である、請求の範囲第 1 項に記載した電気化学デバイス。
- 一般式 (1):  $MX$
- (但し、前記一般式 (1) において、M は、Cr、Mn、Fe、  
15 Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Ag、Pt 又は Au であり、X は、O 又は S である。)
3. 前記一般式 (1) で表される前記金属酸化物又は金属硫化物において、M と X との元素比 (M/X) が 0.3 ~ 3 である、請求の範囲第 2 項に記載した電気化学デバイス。
- 20 4. 前記第 1 極の前記活物質の平均粒径が 1 nm 以上、100  $\mu$ m 以下である、請求の範囲第 1 項に記載した電気化学デバイス。
5. 前記第 1 極が、前記活物質と、高分子バインダーと、導電材料と、を有する請求の範囲第 1 項に記載した電気化学デバイス。
6. 前記イオンが、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、  
25 カルシウムイオンである、請求の範囲第 1 項に記載した電気化学デバイス。

7. 前記第2極が、マグネシウム金属単体、アルミニウム金属単体、カルシウム金属単体又はこれらの合金を含む、請求の範囲第1項に記載した電気化学デバイス。

8. 前記イオン伝導体が電解液又は固体電解質からなる、請求  
5 の範囲第1項に記載した電気化学デバイス。

9. 一次又は二次電池として構成されている、請求の範囲第1項に記載した電気化学デバイス。



1/3

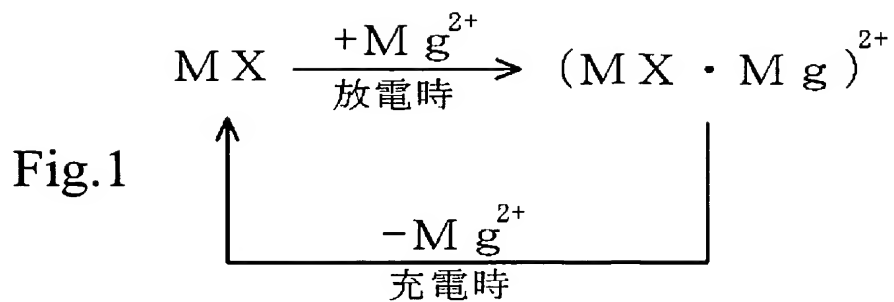


Fig.2

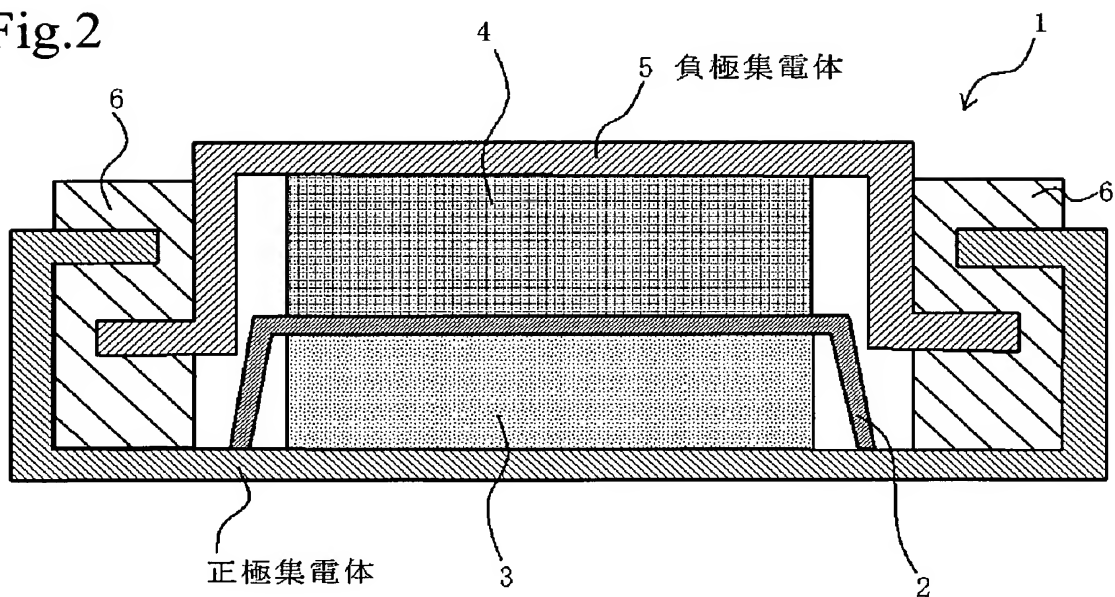
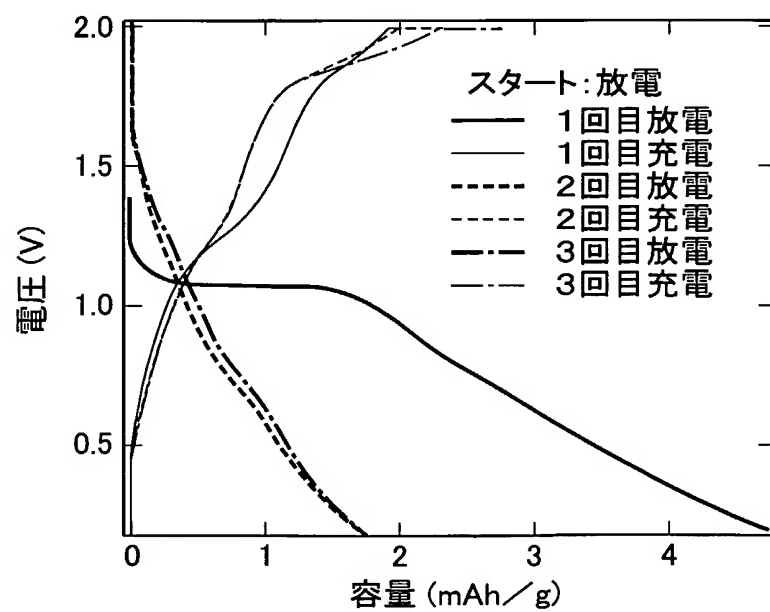


Fig.3



2/3

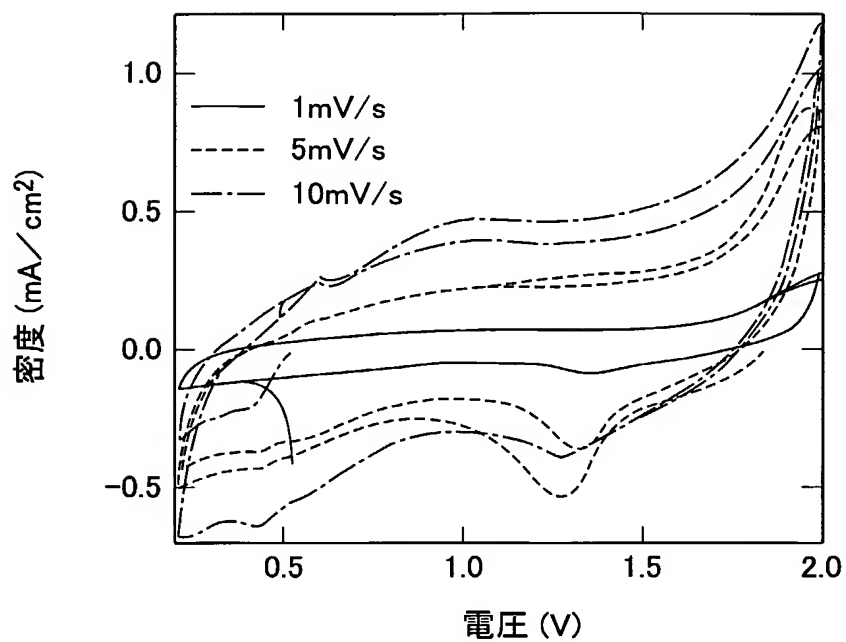


Fig.4

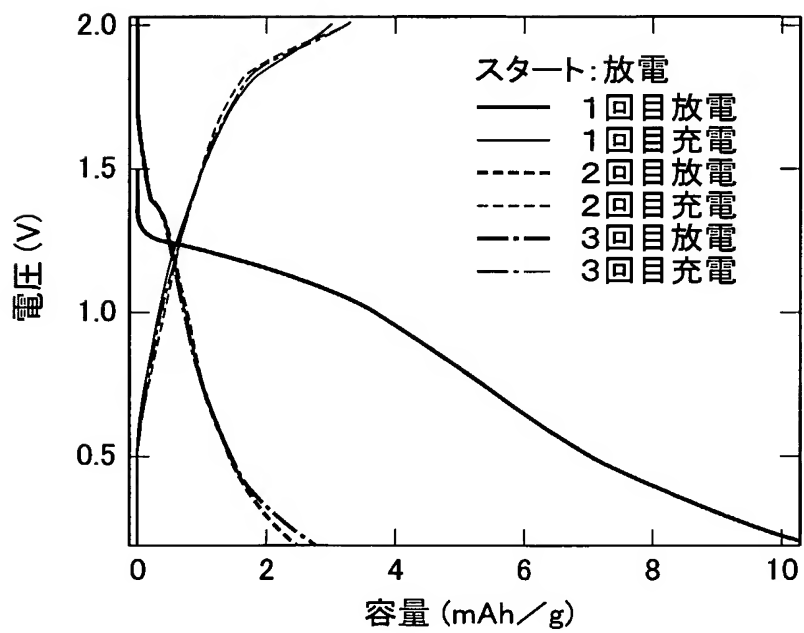


Fig.5

3/3

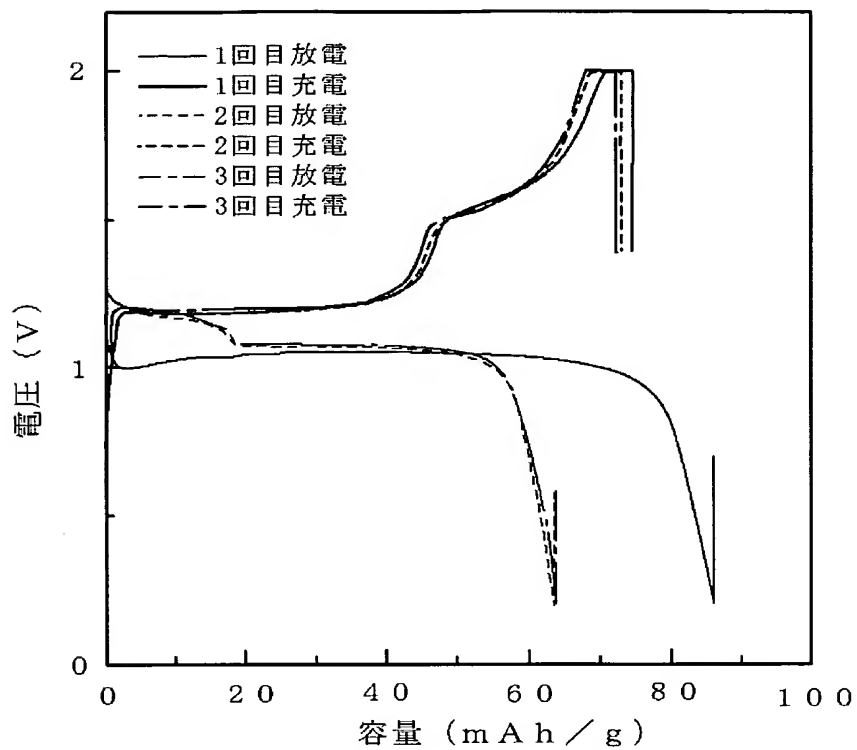


Fig.6

格子状の結晶構造を  
有する  $\text{Mo}_6\text{S}_6$

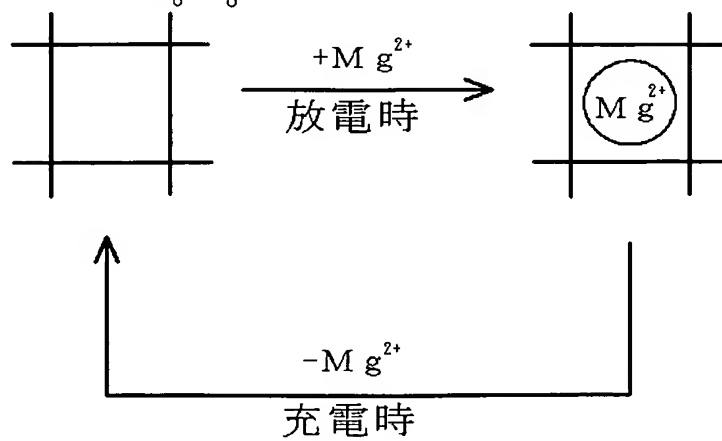


Fig.7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019775

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/40, 4/02, 4/06, 4/38, 4/46, 4/48, 4/58, 6/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/40, 4/00-4/62, 6/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4894302 A (Hoffman et al.), 16 January, 1990 (16.01.90), Full text (Family: none)	1-9
X	JP 2003-506832 A (UNIVERSITA' DEGLISTUDIDI PADOVA), 18 February, 2003 (18.02.03), Claims 1 to 26; Par. Nos. [0041] to [0050], [0078] to [0117] & WO 01/009972 A1 & EP 1205003 A1	1-9
X	JP 11-345610 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Examples 3 to 10; table 1 & US 6265109 B1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 April, 2005 (15.04.05)

Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019775

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-162467 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 June, 1999 (18.06.99), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0012], [0016], [0025]; examples 8, 9 & US 2002/1748 A1 & EP 905807 A1 & EP 1119064 A2	1-9
X	JP 2002-075360 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0016], [0023] (Family: none)	1-9
X	JP 06-163080 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 June, 1994 (10.06.94), Full text & US 5601949 A & US 5670275 A & EP 602782 A1	1,5-9
X	JP 2002-270244 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 20 September, 2002 (20.09.02), Full text (Family: none)	1,5-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> H01M10/40, 4/02, 4/06, 4/38, 4/46, 4/48, 4/58, 6/16			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> H01M10/40, 4/00-4/62, 6/16			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	US 4894302 A (Hoffman et al.), 1990. 01. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-9	
X	JP 2003-506832 A (ユニヴァーシタ デグリ ステ ューディディ パドヴァ), 2003. 02. 18, 請求項1-26, 【0041】～【0050】, 【0078】～【0117】 & WO 01/009972 A1 & EP 1205003 A1	1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 15. 04. 2005		国際調査報告の発送日 10. 5. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 斉 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9151

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-345610 A (松下電器産業株式会社), 1999. 12. 14, 実施例3-10, 表1 & US 6265109 B1	1-9
X	J P 11-162467 A (三菱化学株式会社), 1999. 06. 18, 請求項1, 【0001】, 【0012】, 【0016】, 【0025】, 実施例8, 9 & US 2002/1748 A1 & EP 90 5807 A1 & EP 1119064 A2	1-9
X	J P 2002-075360 A (日立マクセル株式会社), 200 2. 03. 15, 請求項1-4, 【0016】, 【0023】 (ファミリーなし)	1-9
X	J P 06-163080 A (三洋電機株式会社), 1994. 06. 10, 全文 & US 5601949 A & US 567027 5 A & EP 602782 A1	1, 5-9
X	J P 2002-270244 A (日本電信電話株式会社), 200 2. 09. 20, 全文 (ファミリーなし)	1, 5-9